

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-11250

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int. Cl.⁵

C 0 9 K 11/64

識別記号

CPM

庁内整理番号

9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平6-4984

(22) 出願日 平成6年(1994)1月21日

(31) 優先権主張番号 特願平5-103310

(32) 優先日 平5(1993)4月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390031808

根本特殊化学株式会社

東京都杉並区上荻1丁目15番1号 丸三ビル内

(72) 発明者 村山 義彦

東京都杉並区上荻1-15-1 丸三ビル

根本特殊化学株式会社内

(72) 発明者 竹内 信義

東京都杉並区上荻1-15-1 丸三ビル

根本特殊化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 黒田 博道 (外3名)

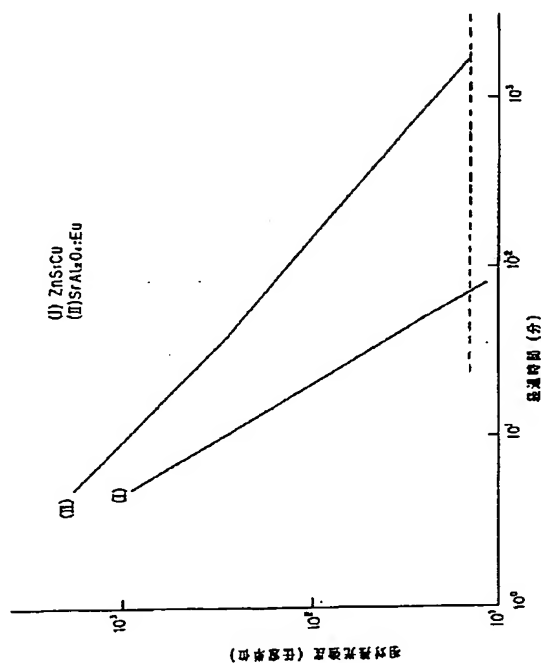
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄光性蛍光体

(57) 【要約】

【目的】長時間の残光特性を有し、化学的にも安定であり、かつ長期にわたる耐光性に優れる。

【構成】 MA_1O で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にした。Mにマグネシウムを添加できる。付活剤としてユーロビウムを添加できる。共付活剤を添加することもできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 MA_1O で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にしたことを特徴とする蓄光性蛍光体。

【請求項2】 MA_1O で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素にマグネシウムを添加した複数の金属元素からなる化合物を母結晶にしたことを特徴とする蓄光性蛍光体。

【請求項3】 賦活剤としてユウロピウムを、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001%以上10%以下添加したことを特徴とする請求項1または2記載の蓄光性蛍光体。

【請求項4】 共賦活剤としてランタン、セリウム、ブラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスからなる群の少なくとも1つ以上の元素を、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001%以上10%以下添加したことを特徴とする請求項3記載の蓄光性蛍光体。

【請求項5】 室温で200～450nmの紫外線および可視光を照射する時、少なくとも50℃以上の高温域に熱発光のグローブピークを有することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の蓄光性蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は蓄光性蛍光体、特に屋内外で主に夜間表示用として利用可能な耐光性に優れると共に、極めて長時間の残光特性を有する新規の蓄光性蛍光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に蛍光体の残光時間は極めて短く、外部刺激を停止すると速やかにその発光は減衰するが、まれに紫外線等で刺激した後その刺激を停止した後かなりの長時間（数10分～数時間）に渡り残光が肉眼で認められるものがあり、これらを通常の蛍光体とは区別して蓄光性蛍光体あるいは燐光体と呼んでいる。

【0003】 この蓄光性蛍光体としては、 $CaS:Bi$ （紫青色発光）、 $CaSrS:Bi$ （青色発光）、 $ZnS:Cu$ （緑色発光）、 $ZnCdS:Cu$ （黄色～橙色発光）等の硫化物蛍光体が知られているが、これらのいずれの硫化物蛍光体も、化学的に不安定であったり、耐光性に劣るなど実用面での問題点が多い。現在市場でもっぱら用いられる硫化亜鉛系蓄光性蛍光体（ $ZnS:Cu$ ）も、特に湿気が存在すると紫外線により光分解して黒変したり輝度低下するため、屋外で直接日光に曝されるような用途での使用は困難であり、夜光時計や避難誘導標識、屋内の夜間表示等その用途は限定されていた。

【0004】 またこの硫化亜鉛系蓄光体を夜光時計に用いる場合であっても、肉眼でその時刻を認識可能な残光時間は約30分から2時間程度であり、実用的には、蛍光体に放射性物質を添加しそのエネルギーで刺激して常時発光する自発光性の夜光塗料を用いざるを得ないのである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明者は、前述のごとき現状に鑑み、市販の硫化物系蓄光体に比べて遥かに長時間の残光特性を有し、更には化学的にも安定であり、かつ長期にわたり耐光性に優れる蓄光性蛍光体の提供を目的としたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 従来から知られている硫化物系蓄光体とは全く異なる新規の蓄光性蛍光体材料としてユウロピウム等を賦活したアルカリ土類金属のアルミン酸塩に着目し、種々の実験を行った結果、この蓄光性蛍光体材料が、市販の硫化物系蓄光体に比べて遥かに長時間の残光特性を有し、更には酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れることが確認でき、従来の問題点がことごとく解消でき、放射能を含有しなくても1晩中視認可能な夜光塗料あるいは顔料として、様々な用途に適用可能な長残光の蓄光性蛍光体を提供することが可能となることが明らかとなったものである。

【0007】 前述したような蓄光性蛍光体として、請求項1記載のものは、 MA_1O で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にしたことを特徴とする。請求項2記載の発明は、 MA_1O で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素にマグネシウムを添加した複数の金属元素からなる化合物を母結晶にしたことを特徴とする。

【0008】 また請求項3記載のものは、請求項1または2記載の蓄光性蛍光体に、賦活剤としてユウロピウムを、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001%以上10%以下添加したことを特徴とする。更に請求項4記載のものは、請求項3記載の蓄光性蛍光体に、共賦活剤としてランタン、セリウム、ブラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスからなる群の少なくとも1つ以上の元素を、Mで表わす金属元素に対するモル%で0.001%以上10%以下添加したことを特徴とする。

【0009】 また請求項5記載のものは、請求項1、2、3または4記載の蓄光性蛍光体のうちで、特に、室温で200～450nmの紫外線および可視光を照射す

る時、少なくとも50℃以上の高温域に熱発光のグローブピークを有することを特徴とする。またこれらの蓄光性蛍光体の合成に際しては、フラックスとしてたとえば硼酸を1~10重量%の範囲で添加することができる。ここで添加量が、1重量%以下であるとフラックス効果がなくなるし、10重量%を越えると固化し、その後の粉碎、分級作業が困難となる。

【0010】

【実施例】以下、 MAI_2O_4 で表される本発明の実施例を、金属元素(M)の種類、賦活剤としてのユウロビウムの濃度あるいは共賦活剤の種類及び濃度を種々変更した場合について、順次説明する。最初に金属元素(M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用いるものの、共賦活剤を用いない場合の蓄光性蛍光体について、実施例1として説明する。

実施例1. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の合成とその特性

試料1-(1)

試薬特級の炭酸ストロンチウム146.1g(0.99モル)およびアルミナ102g(1モル)に賦活剤としてユウロビウムを酸化ユウロビウム(Eu_2O_3)で1.76g(0.005モル)添加し、更にフラックスとしてたとえば硼酸を5g(0.08モル)添加し、ボールミルを用いて十分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素-水素混合ガス(97:3)気流中(流量:0.1リットル毎分)で、1300℃、1時間焼成した。その後室温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッシュを通過したものを蛍光体試料1-(1)とした。

【0011】図1には、合成された蛍光体の結晶構造をXRD(X線回折)により解析した結果を示した。回折ピークの特徴から得られた蛍光体は SrAl_2O_4 のスピネル構造を有することが明かとなった。図2には本蛍光体の励起スペクトル及び刺激停止後の残光の発光スペクトルを示した。

【0012】図から、発光スペクトルのピーク波長が約520nmの緑色の発光であることが明らかとなった。次にこの $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の残光特性を市販品で緑色に発光する $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蓄光性蛍光体(根本特殊化学(株)製:品名GSS、発光ピーク波長:530nm)の残光特性と比較して測定した結果を、図3および表2に示した。

【0013】残光特性の測定は、蛍光体粉末0.05gを内径8mmのアルミ製試料皿に秤り取り(試料厚さ:0.1g/cm²)、約15時間暗中に保管して残光を消去した後、 D_{65} 標準光源により200ルクスの明るさで10分間刺激し、その後の残光を光電子増倍管を用いた輝度測定装置で計測したものである。図3から明らかに、本発明による $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の残光は極めて大きくその減衰もゆるやかであり、経過時間とともに $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蓄光性蛍光体との残光強度差が大きくなることが分かる。また図中に、肉眼で十分に認識可能な発光強度のレベル(約0.3mcd/m²の輝度に相当)を破線で示したが、この $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の残光特性から約24時間後でもその発光が認識可能であると推定される。実際に刺激後15時間経過したこの $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体を肉眼で観察したところその残光を十分に確認することができた。

【0014】また表2中の試料1-(1)には、刺激停止後10分、30分および100分後の残光強度を $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蓄光性蛍光体の強度に対する相対値で示した。この表から本発明による $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の残光輝度は10分後で $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蓄光性蛍光体の2.9倍であり100分後では17倍であることが分かる。さらに本発明による $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体を光刺激した際の室温から250℃までの熱発光特性(グローカーブ)をTLDリーダー(KYOKKO TLD-2000システム)を用いて調査した結果を図4に示した。図から本蛍光体の熱発光は約40℃、90℃、130℃の3つのグローブピークからなり約130℃のピークがメイングローブピークであることが分かる。図中の破線で示した $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蓄光性蛍光体のメイングローブピークが約40℃であることに照らして、本発明による $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の50℃以上の高温に相当する深い捕獲準位が残光の時定数を大きくし、長時間にわたる蓄光特性に寄与していると考えられる。

【0015】試料1-(2)~(7)

次に前述と同様の方法で、ユウロビウムの濃度を变化させた表1で表した配合比の $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体試料(試料1-(2)~(7))を調整した。

【0016】

【表1】

試 料	原 料 配 合 比		
	炭酸ストロンチウム	アルミナ	ユウロビウム
試料 1 - (2)	0.99998 モル	1.0 モル	0.00001モル
(3)	0.9999	1.0	0.00005
(4)	0.995	1.0	0.0025
(5)	0.97	1.0	0.015
(6)	0.90	1.0	0.05
(7)	0.80	1.0	0.1

【0017】この試料1-(2)～(7)の残光特性を調査した結果を、1-(1)の残光特性を調査した結果と共に、表2中に示した。この表2から、Euの添加量が0.0025～0.05モルの範囲であると、10分後の輝度を含めてZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも残光特性に優れていることがわかる。ただEuの添加量が0.00001モルの場合、あるいは0.1モルの場合であっても、刺激停止後30分以上経過することによって、ZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも大きい輝度を有するようになることもわかる。

【0018】またEuが高価であることから、経済性及び濃度クエンチングによる残光特性の低下を考慮すると、Euを0.1モル(10モル%)以上にすることにより余り意味がないこととなる。逆に、残光特性から判断す*

*ると、Euが0.00001モル(0.001モル%)から0.00005モル(0.005モル%)の間では、10分後輝度でZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも輝度で劣るものの、刺激停止後30分以上経過することによって、ZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも大きい輝度が得られることから、賦活剤として用いるEuの添加効果が明らかである。

20 【0019】更に、SrAl₂O₄:Eu蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。

【0020】

【表2】

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
ZnS:Cu Std.	1.00	1.00	1.00
試料 1 - (1)	2.90	6.61	17.0
(2)	0.41	1.20	3.10
(3)	0.56	1.50	4.80
(4)	2.40	4.50	13.5
(5)	3.01	7.04	19.2
(6)	1.10	2.70	10.3
(7)	0.32	1.11	3.02

【0021】次に、金属元素(M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用い、更に共賦活剤としてジスプロシウムを用いた場合の蓄光性蛍光体について、実施例2として説明する。

実施例2. SrAl₂O₄:Eu、Dy蛍光体の合成とその特性

試料2-(1)

試薬特級の炭酸ストロンチウム144.6 g (0.98モル)およびアルミナ102 g (1モル)に賦活剤としてユウロビウムを酸化ユウロビウム(Eu₂O₃)で1.76 g (0.005

モル)、更に共賦活剤としてジスプロシウムを酸化ジスプロシウム(Dy₂O₃)で1.87 g (0.005モル)添加し、更にフラックスとしてたとえば硼酸を5g (0.08モル)添加し、ボールミルを用いて十分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素-水素混合ガス(97:3)気流中(流量:0.1リットル毎分)で、1300℃、1時間焼成した。その後室温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉末をふるいで分級し100メッシュを通過したものを用いて試料2-(1)とした。

【0022】この蛍光体の残光特性を前述と同様の方法

で調査した結果を図5および表4の試料2-(1)に示した。図5から明らかなように、本発明による $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 蛍光体の残光輝度、特にその残光初期時の輝度は $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蓄光性蛍光体と比較して極めて高く、またその減衰の時定数も大きいことから、画期的な高輝度蓄光性蛍光体であることが分かる。図中に示した視認可能な残光強度レベルとこの $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 蛍光体の残光特性から約16時間後でもその発光を識別可能である。

【0023】表4には、刺激後10分、30分、100分後の残光強度を $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蓄光性蛍光体の強度に対する相対値で示しているが、表から本発明による $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 蛍光体の残光輝度は10分後で $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蓄光性蛍光体の12.5倍であり100分後では37倍であることが分かる。さらに本発明による $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 蛍光体を光刺激した際の室温から250℃までの熱発光特性（グローカーブ）を調査した結果を図6に示した。図6および図4から、共賦活剤として添加したDyの作用により熱発光のメイングローピーク温度が130℃から90℃に変化したことが分かる。この90℃の温度に相当する捕獲準位からの大きな発光が、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 蛍光体と比較して、その残光初期時に高い輝度を示す原因と考えられる。

【0024】試料2-(2)～(7)次に前述と同様の方法で、ジスプロシウム濃度を変化させた表3で表した配合比の $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 蛍光体試料（試料2-(2)～(7)）を調整した。

【0025】

【表3】

試 料	原 料 配 合 比			
	炭酸ストロンチウム	アルミナ	ユクロピウム	ジスプロシウム
試料2-(2)	0.98998 モル	1.1 モル	0.005 モル	0.00001モル
(3)	0.9899	1.0	0.005	0.00005
(4)	0.985	1.0	0.005	0.0025
(5)	0.94	1.0	0.005	0.025
(6)	0.92	1.0	0.005	0.035
(7)	0.79	1.0	0.005	0.10

【0026】この試料2-(2)～(7)の残光特性を調査した結果を、2-(1)の残光特性を調査した結果と共に、表4に示した。この表4から、共賦活剤としてのDyの添加量は、10分後輝度を含めて $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蓄光性蛍光体よりもはるかに優れていることを基準とすると、0.0025～0.05モルが最適であることがわかる。ただDyの添加量が0.00001モルの場合であっても、刺激停止後30分以上経過することによって、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蓄光性蛍光体よりも大きい輝度を有することから、賦活剤及び共賦活剤として用いたEu及びDyの添加効果が明らかである。またDyが

高価であることから、経済性及び濃度クエンチングによる残光特性の低下を考慮すると、Dyを0.1モル（10モル%）以上にすることに余り意味がないこととなる。

【0027】なお、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れたものである（表24及び25参照）。

【0028】

【表4】

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
ZnS:Cu Std.	1.00	1.00	1.00
試料2-(1)	12.5	19.6	37.0
(2)	0.943	1.57	2.00
(3)	1.5	1.7	2.1
(4)	11.7	17.3	22.1
(5)	20.4	28.8	40.2
(6)	18.6	26.3	36.4
(7)	1.95	2.66	3.30

【0029】次に、金属元素(M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユウロビウムを用い、更に共賦活剤としてネオジウムを用いた場合の蓄光性蛍光体について、実施例3として説明する。

実施例3. SrAl₂O₄:Eu、Nd蛍光体の合成とその特性

* 試料3-(1)～(7)

前述と同様の方法で、ネオジウムの濃度を変化させた表5で示した配合比のSrAl₂O₄:Eu、Nd系蛍光体試料(試料3-(1)～(7))を調整した。

【0030】

*20 【表5】

試 料	原 料 配 合 比			
	炭酸ストロンチウム	7μmミナ	ユウロビウム	ネジウム
試料3-(1)	0.98998 モル	1.0 モル	0.005 モル	0.00001モル
(2)	0.9899	1.0	0.005	0.00005
(3)	0.985	1.0	0.005	0.0025
(4)	0.980	1.0	0.005	0.005
(5)	0.94	1.0	0.005	0.025
(6)	0.92	1.0	0.005	0.035
(7)	0.79	1.0	0.005	0.10

【0031】これらの試料3-(1)～(7)の残光特性を調査した結果を、表6に示した。

* 【0032】

* 【表6】

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
ZnS:Cu Std.	1.00	1.00	1.00
試料3-(1)	0.71	0.91	1.12
(2)	0.73	1.02	1.25
(3)	6.20	8.50	11.14
(4)	9.05	11.75	14.29
(5)	9.01	11.55	13.98
(6)	8.50	10.21	11.96
(7)	2.35	2.54	2.86

【0033】この表6から、共賦活剤としてのNdの添加量が0.0025～0.10モルの範囲であると、1

0分後の輝度を含めてZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも残光特性に優れていることがわかる。ただNdの添加量が0.00001モルの場合であっても、刺激停止後60分程度を経過することによって、ZnS:Cu蓄光性蛍光体よりも大きい輝度を有するようになることから、賦活剤及び共賦活剤として用いたEu及びNdの添加効果が明らかである。またNdが高価であることから、経済性及び濃度クエンチングによる残光特性の低下を考慮すると、Ndを0.1モル(10モル%)以上にすることにより余り意味がないこととなる。

【0034】なお、SrAl₂O₄:Eu、Nd蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。さらに本発明によるSrAl₂O₄:Eu、Nd蛍光体を光刺激した際の室温から250℃までの熱発光特性(グローカーブ)を、試料3-(4)について調査した結果を図7に示した。図から共賦活剤としてNdを添加した蛍光体の熱発光のメイングローブピーク温度は約50℃であることが分かる。

【0035】次に、金属元素(M)としてストロンチウムを用い、賦活剤としてユーロピウムを用い、更に共賦活剤として、ランタン、セリウム、プラセオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスの元素のいずれかを用いた場合の蓄光性蛍光体について、実施例4として説明する。

【0036】またここで、賦活剤及び各共賦活剤については、ユーロピウム及びネオジウムあるいはジスプロシウムを用いた場合の例から、金属元素(M)に対して各々0.005モル程度添加した場合に高い残光輝度が得られることを考慮して、賦活剤のEu濃度0.5モル%(0.005モル)、共賦活剤の濃度0.5モル%(0.005モル)の試料についてのみ例示した。

実施例4. SrAl₂O₄:Eu系蛍光体におけるその他の共賦活剤の効果

10 既述の方法で、共賦活剤としてランタン、セリウム、プラセオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスを添加した蛍光体試料についてその残光特性を調査した結果を表7に示した。

【0037】この表7から明らかなように、標準として用いた市販のZnS:Cu蛍光体の残光特性と比較して、いずれのSrAl₂O₄:Eu系蛍光体試料も、刺激停止後30分乃至100分以上の長時間を経過すると残光特性が向上するので、充分実用レベルにあることが分かる。なお、SrAl₂O₄:Eu系蛍光体は酸化物系であることから、従来の硫化物系蓄光性蛍光体に比べて化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れるものである(表24及び25参照)。

【0038】

【表7】

20

13

14

試料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
ZnS:Cu Std.	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0
SrAl ₂ O ₄ :Eu, La	0. 3 3	0. 7 4	1. 1 4
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Ce	0. 4 6	0. 9 3	1. 3 5
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Pr	1. 2 4	2. 6 3	7. 5 1
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Sm	3. 4 0	4. 8 2	9. 0
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Gd	0. 5 1	1. 3 0	2. 2 7
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Tb	1. 4 6	2. 8 1	7. 5 4
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Ho	1. 0 6	2. 0 9	6. 2 9
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Er	0. 6 3	1. 4 3	3. 1 8
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Tm	0. 8 1	1. 5 3	3. 2 8
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Yb	0. 6 1	1. 2 8	2. 9 9
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Lu	0. 4 9	1. 0 1	3. 4 0
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Mn	0. 8 1	1. 8 6	5. 5 7
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Sn	1. 9 3	3. 6 1	7. 9 2
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Bi	0. 7 2	1. 7 7	5. 5 5

【0039】次に金属元素(M)としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用いるものの、共賦活剤を用いない場合の蓄光性蛍光体、及び金属元素としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用い、共賦活剤としてランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、トリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスからなる群の少なくとも1つの元素を用いた場合を、実施例5として説明する。

実施例5. CaAl₂O₄:Eu系蓄光性蛍光体の合成とその特性

試薬特級の炭酸カルシウムおよびアルミナに賦活剤としてユウロピウムを酸化ユウロピウム(Eu₂O₃)として加えただけのもの、これに共賦活剤として、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、トリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスの元素のいずれかをそれぞれその酸化物で添加したものに対して、更にフลักク

スとしてたとえば硼酸を5g(0.08モル)添加し、ボールミルを用いて十分に混合した後、この試料を電気炉を用いて窒素-水素混合ガス(97:3)気流中(流量:0.1リットル毎分)で、1300°C、1時間焼成した。その後室温まで約1時間かけて冷却し、得られた化合物粉体をふるいで分級し100メッシュを通過したものを蛍光体試料5-(1)~(42)とした。

【0040】なおここで得られた試料5-(2)のXRD解析の結果を図8に示した。図からこの蛍光体は、単斜晶系のCaAl₂O₄結晶からなることが明らかとなった。次に、代表例として共賦活剤にネオジウム、サマリウム、ジスプロシウム、トリウムを用いた試料5-(10)、5-(16)、5-(22)及び5-(28)について、その熱発光特性(グローカーブ)を調査した結果を図9及び図10に示した。いずれも50°C以上の高温域にグローピークがあることから、これらの蛍光体が長い残光特性を有することが示唆されている。さらに試料についてその残光の発光スペクトルを測定したところ、図11で示したようにいずれの蛍光体もその発光ピーク波長は約442nmの青色発光であった。

40

50

【0041】そこで従来から市販されている青色発光の蓄光性蛍光体のCaSrS:Bi(商品名BA-S:根本特殊化学(株)製 発光波長454nm)を標準としてそれぞれの残光特性を相対的に比較調査した結果を表8乃至表13に示した。表8からCaAl₂O₄:Eu蛍光体については、Euが0.005モル(0.5モル%)の場合、残光初期時の輝度は低いものの100分後で市販標準品とほぼ同等に近い輝度が得られるものがあり、更に表9乃至表13に示すように、共賦活剤を添加することにより大きく増感され、いずれの共賦活剤を用いても充分実用性の高い蛍光体を得ることができた。特にNd、SmおよびTmについてはその添加効果が極めて大き*

*く市販品より一桁以上明るい超高輝度の青色発光の蓄光性蛍光体得られることが明かであり画期的な蛍光体といえる。図12にはこのNd、SmおよびTmを共賦活することにより得られた高輝度蛍光体の長時間に亘る残光特性を調査した結果を示した。

【0042】なお、詳細には金属元素(M)としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用いるものの、共賦活剤を用いない場合の蓄光性蛍光体として、5-(1)~(6)に示した蓄光性蛍光体の残光特性について表8に示した。

【0043】

【表8】

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
5-(1) CaAl ₂ O ₄ :Eu (Eu: 0.001モル%)	0.18	0.16	0.14
(2) CaAl ₂ O ₄ :Eu (Eu: 0.01モル%)	0.21	0.18	0.17
(3) CaAl ₂ O ₄ :Eu (Eu: 0.1モル%)	0.25	0.27	0.35
(4) CaAl ₂ O ₄ :Eu (Eu: 0.5モル%)	0.41	0.60	0.90
(5) CaAl ₂ O ₄ :Eu (Eu: 2.5モル%)	0.37	0.45	0.65
(6) CaAl ₂ O ₄ :Eu (Eu: 10モル%)	0.25	0.28	0.39

【0044】また金属元素(M)としてカルシウムを用い、賦活剤としてユウロピウムを用い、共賦活剤としてネオジウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5-(7)~(12)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表9に示

した。

【0045】

【表9】

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
(7) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:0.001モル%)	0.53	0.78	1.01
(8) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:0.01モル%)	1.05	1.53	2.60
(9) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:0.1モル%)	8.68	11.8	20.3
(10) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:0.5モル%)	9.87	14.0	25.0
(11) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:2.5モル%)	3.18	4.51	8.05
(12) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:10モル%)	0.84	1.18	2.02

【0046】更に金属元素(M)としてカルシウムを用 *した。

い、賦活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤として 20 【0047】

サマリウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5-(1 【表10】

3)~(18)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表10に示*

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1.00	1.00	1.00
(13) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm:0.001モル%)	0.71	0.98	1.23
(14) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm:0.01モル%)	0.94	1.43	2.55
(15) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm:0.1モル%)	4.21	6.32	11.30
(16) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm:0.5モル%)	4.61	7.00	12.5
(17) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm:2.5モル%)	2.14	3.25	5.80
(18) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm:10モル%)	0.63	0.96	1.71

【0048】また金属元素(M)としてカルシウムを用

い、賦活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤として

ジスプロシウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5

-(19)~(24)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表11

に示した。

【0049】

【表11】

17

18

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0
(7) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:0.001モル%)	0. 5 3	0. 7 8	1. 0 1
(8) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:0.01モル%)	1. 0 5	1. 5 3	2. 6 0
(9) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:0.1モル%)	8. 6 8	11. 8	20. 3
(10) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:0.5モル%)	9. 8 7	14. 0	25. 0
(11) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:2.5モル%)	3. 1 8	4. 5 1	8. 0 5
(12) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ (Eu:0.5モル% Nd:10モル%)	0. 8 4	1. 1 8	2. 0 2

【0046】更に金属元素(M)としてカルシウムを用 *した。

い、賦活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤として 20 【0047】

サマリウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5-(1 【表10】

3)~(18)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表10に示*

試 料	10 分後輝度	30 分後輝度	100分後輝度
Std. CaSrS:Bi	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0
(13) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm:0.001モル%)	0. 7 1	0. 9 8	1. 2 3
(14) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm: 0.01モル%)	0. 9 4	1. 4 3	2. 5 5
(15) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm: 0.1モル%)	4. 2 1	6. 3 2	11. 3 0
(16) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm: 0.5モル%)	4. 6 1	7. 0 0	12. 5
(17) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm: 2.5モル%)	2. 1 4	3. 2 5	5. 8 0
(18) $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Sm}$ (Eu:0.5モル% Sm:10モル%)	0. 6 3	0. 9 6	1. 7 1

【0048】また金属元素(M)としてカルシウムを用

い、賦活剤としてユウロビウムを用い、共賦活剤として

ジスプロシウムを用いた場合の蓄光性蛍光体として、5

-(19)~(24)に示した蓄光性蛍光体の残光特性を表11

に示した。

【0049】

【表11】